

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

0577

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): SUZUKI, Shigeyoshi et al.



Appln. No.: 09 ; 712,182  
Series ↑ ↑ Serial No.  
Code

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: November 15, 2000

Examiner: Not Assigned

Title: METHOD OF PROCESSING LIGHT-SENSITIVE  
MATERIAL

|                      |            |
|----------------------|------------|
| Atty. Dkt. PM 275383 | FP2381US   |
| M#                   | Client Ref |

Date: December 19, 2000

**SUBMISSION OF PRIORITY  
DOCUMENT IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Asst Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and-if not is hereby claimed.

| <u>Application No.</u> | <u>Country of Origin</u> | <u>Filed</u>      |
|------------------------|--------------------------|-------------------|
| 324971                 | JAPAN                    | November 16, 1999 |
| 324972                 | JAPAN                    | November 16, 1999 |
| 095592                 | JAPAN                    | March 30, 2000    |
| 212565                 | JAPAN                    | July 13, 2000     |

Respectfully submitted,

Pillsbury Madison & Sutro LLP  
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, NW  
Ninth Floor  
Washington, DC 20005-3918  
Tel: (202) 861-3000  
Atty/Sec: PEW/rdt

|                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| By Atty: Paul E. White    | Reg. No. 32011      |
| Sig: <i>Paul E. White</i> | Fax: (202) 822-0944 |
|                           | Tel: (202) 861-3651 |

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
in this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 7月13日

願 番 号  
Application Number:

特願2000-212565

願 人  
Applicant(s):

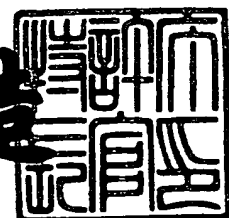
三菱製紙株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2000年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3094537

【書類名】 特許願

【整理番号】 05P3088-01

【提出日】 平成12年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/32

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
                                内

    【氏名】 古川 彰

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社  
                                内

    【氏名】 椿井 靖雄

【特許出願人】

    【識別番号】 000005980

    【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社

    【代表者】 恩田 怡彦

    【電話番号】 03-3627-9360

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005289

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光材料の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 感光材料を現像し、剥離手段を密着して剥離する処理方法であって、前記剥離手段が、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が、同じく 0.2 秒後の吸液量の 60% 以上である吸液速度を持つ材料であることを特徴とする感光材料の処理方法。

【請求項 2】 感光材料を現像し、剥離手段を密着して剥離する処理方法であって、前記剥離手段が、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 10 ml 以上の吸液容量を持つ材料であることを特徴とする感光材料の処理方法。

【請求項 3】 感光材料の感光面に現像液を塗布して現像する請求項 1 または 2 記載の感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性組成物からなる感光材料の処理方法に関し、特にこれを利用した感光性平版印刷版の製版方法に関する。更に、プリント配線基板作成用レジストや、カラーフィルター、蛍光体パターンの形成等に好適な感光性組成物からなる感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

感光性組成物は、光反応（紫外光や可視光の照射）によって分子構造が化学変化を起こし、その結果、物理現象（物性）に変化が生じる。この光の作用による化学変化としては、架橋・重合・分解・解重合・官能基変換などがあり、溶解度・接着性・屈折率・物質浸透性および相変化など多様である。このような感光性組成物は、印刷版、レジスト、塗料、コーティング剤、カラーフィルターなどの広い分野で実用化されている。さらに、写真製版技術（フォトリソグラフィ）を用いるフォトレジスト分野で活用され、発展してきた。フォトレジストは、光反

応による溶解度の変化を利用したものがある。

【0003】

広く用いられているタイプの平板印刷版は、アルミニウムベース支持体に塗布された感光性塗膜を有する。この塗膜は、露光された塗膜部分は硬化し、露光されなかった塗膜部分は現像処理で溶出される。このような版をネガ型印刷版という。平版印刷は印刷版表面に形成されたパターンと背景部のそれぞれの親油性、親水性の表面物性を利用し、平版印刷においてインクと湿し水を同時に印刷機上で版面に供給する際に、インクが親油性表面を有するパターン上に選択的に転移することを利用するものである。パターン上に転移したインクはその後ブランケットと呼ばれる中間体に転写され、これから更に印刷用紙に転写することで印刷が行われる。

【0004】

現在、平版印刷分野において主流となっている印刷版は、アルミニウムを支持体とする感光性樹脂層を設けたP S版（Presensitized Plateの略）である。P S版にはネガ型およびポジ型の2種があり、ネガ型は露光部が硬化し、現像液により露光部を残し未露光部を溶解除去することで親水性表面を有するアルミニウム支持体上に、露光パターンに応じた形で、親油性表面を有する硬化した被膜を形成するものである。ポジ型は逆に露光部が現像液に対して可溶性を示すことで未露光部分が露光パターンに応じて選択的にアルミニウム支持体表面に被膜を形成するものである。

【0005】

上記のようなP S版を作成するための材料としては、例えば、米沢輝彦著、「P S版概論」（印刷学会出版部発行）や永松元太郎・乾 英夫著、「感光性高分子」（講談社発行）、あるいは山岡亜夫・永松元太郎著、「フォトポリマーテクノロジー」（日刊工業発行）に詳しく述べられている。

【0006】

上記のようなP S版を使用して印刷版を作成するために、従来より行われている方法は、作成した原稿を銀塩写真フィルムに焼き付け、フィルム原稿を作成し、適当な光源を備えた密着プリンターによりフィルム原稿を通して露光を行い上

記のような原理で支持体表面に印刷パターンを形成するものである。

【0007】

一方、コンピュータの進歩によりデジタル化された原稿データをレーザービームを用いてフィルムを介在させずに印刷版に直接画像露光を行う各種CTP（コンピュータ・トゥ・プレート）システムが各社から提案されており、実用化が進められている。光源として、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンレーザー、近赤外半導体レーザー、YAGレーザー等が特にデジタル画像出力用光源として盛んに利用されるようになっている。

【0008】

重合性モノマーを含む光重合反応を利用したレーザー露光可能なCTP印刷版の例として、例えば清水茂樹、「印刷雑誌」78巻、9頁、1995年等に解説がなされている。また特公平6-105353号公報や特開平9-230594号公報等には、側鎖に特定の構造の重合性不飽和結合基を導入した重合体と光重合開始剤およびエチレン性不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物を含んでなることを特徴とする光重合性組成物の例が開示されている。

【0009】

上記のようなレーザーを利用し、ネガ型の画像を形成するための感光性組成物の例として、特開平10-90885号、同9-127694号、同9-138500号等が挙げられ、特に平版印刷版としての用途に関しては、特開平7-20629号、同271029号、同9-244226号明細書等に記載される例が挙げられる。これらの内、平版印刷版に関する明細書については、フェノール樹脂、光吸収剤、酸発生剤を基本的に含む感光層を有する平版印刷版が開示されている。こうした平版印刷版は例えば高出力レーザー等により露光し、光酸発生剤から発生する酸によりフェノール樹脂の現像液に対する溶解性が架橋等により変化することを利用したものである。ネガ型処理では、こうした方式を用いる場合に露光後に版面を加熱処理することが上記明細書中に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、感光性組成物からなる感光材料は、感光層が現像液中に溶解す

るため、現像液成分が変化したり、多量の現像補充液を必要とし、廃液量も多くなるという問題を有している。本発明の目的は、現像液の廃液量を大幅に減少することができ、簡便な処理で感光材料を現像処理することができる処理方法を提供することである。

#### 【 0 0 1 1 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、感光材料を剥離手段で密着して剥離する工程に用いられる当該剥離手段として、短時間での速い吸液速度の材料、また短時間での高い吸液容量の材料を用いることにより達成された。

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の剥離手段の好ましい具体例は、支持体上にシリカ、アルミナ等の微粒子を分散した空隙層を有する材料である。また本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が、同じく 0. 2 秒後の吸液量の 6 0 % 以上であるような速い吸液速度を持つ特性の材料である。更にまた本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0. 1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 1 0 m l 以上の高い吸液容量を持つ特性の材料である。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の剥離手段を用いた処理方法の好ましい具体例は、現像液の塗布手段および上述の剥離シートを少なくとも有している現像装置を用い、感光材料の感光面に現像に必要な量の現像液が塗布される。続いて感光面に当該剥離シートを接触させ、感光層等のバインダー層が支持体から短時間で均一、完全に除去される。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明者等は、上記の剥離シートについて、鋭意検討した結果、短時間の吸液速度、更にまた短時間の吸液容量が重要であることを見出した。本明細書において、剥離手段の吸液量とは、剥離される感光層中およびその上面に保持されている液体の吸液量である。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明の剥離手段は、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が、同じく 0.2 秒後の吸液量の 60% 以上であるような速い吸液速度を持つ特性の材料であり、特にその割合が 70% ~ 100% である材料が好ましい。更に本発明の剥離手段は、好ましくは前記の吸液速度特性に加えて、液体に接触してから 0.1 秒後の吸液量が 1 平方メートル当たり 10 ml 以上、好ましくは 15 ml 以上、特に好ましくは 20 ml 以上（上限には制限はないが、80 ml 程度まで）の材料である。後者の吸液容量は、感光層の保持する液体の量にも依存し、1 平方メートル当たり約 20 ml 以上の現像液を塗布する感光材料の処理において特に好ましい特性であると言える。本発明の吸液量は、例えばブリストー法による測定器（例えば動的走査吸液計）で測定することができる。

## 【 0 0 1 6 】

本発明の剥離手段は、上述した特性を有していれば制限されないが、特に好ましい具体例は、支持体上に微粒子をバインダーで分散した空隙層を有する材料である。微粒子としては、無機および有機の微粒子が使用でき、例えば、軟質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の無機微粒子、さらにはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等の有機微粒子が挙げられる。

## 【 0 0 1 7 】

微粒子の平均粒径は、一次粒子径 10  $\mu$ m 以下が一般的であり、下限は数 nm の一次粒子径であることが出来る。

## 【 0 0 1 8 】

微粒子の塗布量は、1 平方メートル当たり 3 g 以上、特に 5 g 以上が好ましく、上限は 30 g 位までである。

## 【 0 0 1 9 】

微粒子を分散するバインダーとしては、公知の各種親水性バインダーを用いる



ことができる。例えば、ゼラチン及びその誘導体、ポリビニルピロリドン、プルラン、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、ポリアクリル酸及びその塩、寒天、カラギーナン、キサンテンガム、ローカストビーンガム、アルギン酸、アラビアゴム、ポリアルキレンオキサイド系共重合ポリマー、水溶性ポリビニルブチラール、スルホン酸基を有するビニルモノマーの単独または共重合体等を挙げるることができる。

#### 【 0 0 2 0 】

上記したバインダーは、微粒子に対して小さい比率で用いる方が吸液速度の速い空隙層を得られる点で好ましい。微粒子とバインダーの重量比は、通常 1 0 0 : 9 0 ~ 1 0 0 : 0 . 5 の範囲が好ましい。

#### 【 0 0 2 1 】

上記バインダーと共に架橋剤（硬膜剤）を用いることが好ましい。架橋剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、2-ヒドロキシー4, 6-ジクロロ-1, 3, 5トリアジン、米国特許第3, 288, 775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3, 635, 718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2, 732, 316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機架橋剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

#### 【 0 0 2 2 】

微粒子空隙層を塗布するには、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいはベタイン系の少なくとも1種の界面活性剤を添加することが好ましい。

## 【 0 0 2 3 】

空隙層は1層でもよく、2層以上であってもよい。あるいは空隙層の下側に非空隙ポリマー層を設けていてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

剥離シートの支持体としては、透明あるいは不透明な支持体のいずれであってもよい。例えば、上質紙、中質紙、スーパーカレンダー処理紙、片艶原紙、トレーシングペーパー等の非塗工紙、アート紙、コート紙、計量コート紙、微塗工紙、キャストコート紙等の塗工紙、ポリエチレン等の樹脂を被覆した紙、不織布、布、さらにはポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、セロファン、アルミ箔、さらにこれらの複合支持体等の任意のものが使用できる。

## 【 0 0 2 5 】

支持体の厚みに制限はなく、10～500ミクロン、好ましくは30～300ミクロンの範囲で 사용할 ことができる。

## 【 0 0 2 6 】

剥離シートは、感光材料と略同サイズのシート状のものでもよいが、処理装置内で連続した処理を行うためには、長尺ロール状のものが好ましい。長尺ロールは、元巻きローラから送られて版面に接触密着し、巻き取りローラで巻き取られる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明において、感光材料に剥離手段を適用する時期は、感光材料の露光部もしくは非露光部の感光層がアルカリ性現像液によって部分溶解（あるいは膨潤）ないし完全溶解され、剥離手段で除去可能になった時に適用される。この意味からも、現像液は現像に必要な量を塗布して感光層の上面に保持する処理方式が好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

本発明においては、剥離手段を適用してから感光層を剥離するまでの時間は制限されないが、密着時間が数十秒と余りに長いと剥離シートの塗布層が逆に剥離されるという現象が生じることがあるので、上記の長尺ロール状の場合は約10

秒以内、好ましくは5秒以内、特に好ましくは2秒以内の密着時間で剥離することが好ましい。

#### 【0029】

本発明に用いられる感光材料は、露光によって、露光部あるいは非露光部のアルカリ性溶液に対する溶解性に変化を生じる感光層を有する材料であり、前述したような公知の感光材料がすべて包含される。従って、そのバインダーとしては、アルカリ性水溶液に可溶性を有することが好ましく、例えばカルボキシル基含有モノマーを共重合成分として含む重合体であることが好ましい。共重合体中に於けるカルボキシル基含有モノマーの割合は3重量%以上99重量%以下であることが好ましく、これ以下の割合では共重合体がアルカリ水溶液に溶解しない場合がある。

#### 【0030】

上記のカルボキシル基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸2-カルボキシエチルエステル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等のような例が挙げられる。

#### 【0031】

カルボキシル基を有するモノマー以外にも共重合体中に他のモノマー成分を導入して多元共重合体として合成、使用することも好ましく行うことが出来る。こうした場合に共重合体中に組み込むことが出来るモノマーとして、スチレン、4-メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-アセトキシスチレン、4-カルボキシスチレン、4-アミノスチレン、クロロメチルスチレン、4-メトキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ドデシル等のメタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等のメタクリル酸アリールエステル或いはアルキルアリールエステル類、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸メトキシジエチレ

ングリコールモノエステル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールモノエステル、メタクリル酸ポリプロピレングリコールモノエステル等のアルキレンオキシ基を有するメタクリル酸エステル類、メタクリル酸2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有メタクリル酸エステル類、或いはアクリル酸エステルとしてこれら対応するメタクリル酸エステルと同様の例、或いは、リン酸基を有するモノマーとしてビニルホスホン酸等、或いは、アリルアミン、ジアリルアミン等のアミノ基含有モノマー類、或いは、ビニルスルホン酸およびその塩、アリルスルホン酸およびその塩、メタリルスルホン酸およびその塩、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等のスルホン酸基を有するモノマー類、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するモノマー類、或いは4級アンモニウム塩基を有するモノマーとして4-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライドによる4級化物、N-ビニルイミダゾールのメチルクロライドによる4級化物、4-ビニルベンジルピリジニウムクロライド等、或いはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、またアクリルアミド、メタクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシエチルアクリルアミド、4-ヒドロキシフェニルアクリルアミド等のアクリルアミドもしくはメタクリルアミド誘導体、さらにはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、フェニルマレイミド、ヒドロキシフェニルマレイミド、酢酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、またメチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、その他、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルトリメトキシシラン、グリシジルメタクリレート等各種モノマーを適宜共重合モノマーとして使用す

ることが出来る。これらのモノマーの共重合体中に占める割合としては、先に述べた共重合体組成中に於けるカルボキシル基含有モノマーの好ましい割合が保たれている限りに於いて任意の割合で導入することが出来る。

#### 【 0 0 3 2 】

上記のような重合体の分子量については、重量平均分子量で 1 0 0 0 から 1 0 0 万の範囲であることが好ましく、さらに 1 万から 2 0 万の範囲にあることが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明に用いられる感光材料の 1 例は、例えば光ラジカル発生剤の分解により架橋が起こり、こうした架橋部分が例えば強アルカリ等の作用によって加水分解を受けることがないため、画像を形成する部分の耐アルカリ性、耐溶剤性等が良好になるタイプのものである。

#### 【 0 0 3 4 】

光ラジカル発生剤の例としては、光照射によりラジカルを発生し得る化合物であれば任意の化合物を使用することが可能であり、トリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物として s - トリアジン化合物およびオキサジアゾール誘導体、トリハロアルキルスルホニル化合物、ボレート錯体を対アニオンとして含むカチオン性色素、カチオン性色素とボレート錯体を含む四級塩化合物の組み合わせ、ヘキサアリアルピイミダゾール、チタノセン化合物、ケトオキシム化合物、チオ化合物、有機過酸化物等が好ましい例として挙げることが出来る。

#### 【 0 0 3 5 】

光ラジカル発生剤として上述した例に示すようなトリハロアルキル置換された含窒素複素環化合物やトリハロアルキルスルホニル化合物を使用する場合には、これが露光光源の波長に吸収を有する場合には単独で使用しても良いが、該トリアジン化合物の吸収波長範囲が露光光源の波長域に達しない場合には、こうした光源の波長範囲の光を吸収させるための色素を添加することが好ましく行われる。このための色素としては、メチン、ポリメチン、トリアリアルメタン、インドリン、アジン、チアジン、キサンテン、オキサジン、アクリジン、シアニン、カルボシアニン、ヘミシアニン、ローダミン、アザメチン等の各種色素が使用でき

る。

#### 【 0 0 3 6 】

上述した各成分以外にも種々の目的で他の成分を感光性組成物中に添加することも好ましく行われる。特に熱重合あるいは熱架橋を防止し長期にわたる保存性を向上させる目的で種々の重合禁止剤を添加することが好ましく行われる。この場合の重合禁止剤としては、ハイドロキノン類、カテコール類、ナフトール類、クレゾール類等の各種フェノール性水酸基を有する化合物やキノン類化合物等が好ましく使用され、特にハイドロキノンが好ましく使用される。この場合の重合禁止剤の添加量としては、該重合体 1 0 0 重量部に対して 0. 1 重量部から 1 0 重量部の範囲で使用する事が好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

光ラジカル発生剤（あるいは光重合開始剤）を用いたラジカル重合を利用する感光性材料としては従来から（多官能性）アクリレートモノマーを含む系がよく知られている。こうした場合に利用されるアクリレートモノマーとしては、例えば、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソノルボルニルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート等の単官能アクリル系モノマーや、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エチレングリコールグリセロールトリアクリレート、グリセロールエポキシトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能アクリル系モノマーが挙げられる。

#### 【 0 0 3 8 】

上記のような光ラジカル重合を利用する場合には、大気中の酸素の影響を受けやすく、一般に酸素バリア性を有するポリビニルアルコールのような樹脂を感光

体表面にオーバー層として設ける必要があり、或いは、露光後に重合を促進あるいは完結させるため100℃前後の温度で数分間程度加熱処理を行う必要があった。

#### 【0039】

感光性組成物を構成する要素については上述の要素以外にも種々の目的で他の要素を追加して含有することも出来る。画像の視認性を高める目的で種々の染料、顔料を添加することや、感光性組成物のブロッキングを防止する目的等で無機物微粒子あるいは有機物微粒子を添加することも好ましく行われる。さらには感光層を保護する目的等で感光層に隣接する形で別の層を設けても良い。

#### 【0040】

平版印刷版材料として使用する場合は感光層自体の厚みに関しては、支持体上に0.5ミクロンから10ミクロンの範囲の乾燥厚みで形成することが好ましく、さらに1ミクロンから5ミクロンの範囲であることが耐刷性を大幅に向上させるために極めて好ましい。感光層は上述の要素を混合した溶液を作成し、公知の種々の塗布方式を用いて支持体上に塗布、乾燥される。支持体については、例えばフィルムやポリエチレン被覆紙を使用しても良いが、より好ましい支持体は、研磨され、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム板である。

#### 【0041】

上記のようにして支持体上に形成された感光層を有する材料を印刷版として使用するためには、これに密着露光あるいはレーザー走査露光を行い、露光された部分が架橋することでアルカリ性現像液に対する溶解性が低下することから、アルカリ性現像液により未露光部を溶出することでパターン形成が行われる。

#### 【0042】

アルカリ性現像液としては、本発明に係わる重合体或いはバインダー樹脂を溶解する液で有れば特に制限は無いが、好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、メタ珪酸ナトリウム、メタ珪酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアンモニウムハイドロキサイド等のようなアルカリ性化合物を溶解した水性現像液が良好に未露光部を選択的に溶解し、下方の支持体表面を露出出来るた

め極めて好ましい。さらには、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ベンジルアルコール等の各種アルコール類をアルカリ性現像液中に添加することも好ましく行われる。こうしたアルカリ性現像液を用いて現像処理を行った後に、アラビアゴム等を使用して通常のガム引きが好ましく行われる。

## 【 0 0 4 3 】

## 【実施例】

## 参考例 1

特願 2 0 0 0 - 0 2 1 4 7 5 号明細書の実施例 3 に準じて、重合体 (P-1)、化 1 6 中の C-5 および光ラジカル発生剤 (S B-1 及び T-4) を使用し、下記の処方による感光性組成液を作成し、厚みが 0. 2 4 m m である砂目立て処理を行った陽極酸化アルミニウム板上に感光性塗工液を乾燥厚みが 1. 5 ミクロンになるよう塗布を行い、7 0℃の乾燥器内にて 5 分間乾燥を行った。

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| 重合体 (P-1)                | 1 0 重量部  |
| 化 1 6 中 C-5              | 2 重量部    |
| 光ラジカル発生剤 (化 1 0 中 S B-1) | 0. 5 重量部 |
| 光ラジカル発生剤 (化 8 中 T-4)     | 1. 5 重量部 |
| ジオキサン                    | 7 0 重量部  |
| シクロヘキサノン                 | 2 0 重量部  |

## 【 0 0 4 4 】

得られた感光材料をタングステンランプを光源とする感光計を使用し、かつ光源からの光の内 7 8 0 n m 以下の光をカットするフィルターを通して、所望画像を焼き付けたネガパターンを重ねて 2 0 秒間露光を行った。この時の光量としては 1 0 m W / c m<sup>2</sup> 程度の値であった。露光後、6 % の珪酸ソーダのアルカリ性現像液で 2 3℃、2 0 秒間の現像を行ったところ、アルミニウム板上に硬化した樹脂によるポジ画像が形成されたこれを通常のオフセット印刷機を使用して印刷を行ったところ十分なインキ乗りおよび耐刷性を示した。

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 1



参考例 1 で露光した感光材料に現像液を塗布し、剥離シートで非硬化樹脂層を剥離する処理方法を実施した。現像液はスロットダイ塗布装置により、感光材料 1 平方メートル当たり 70 ml となるように塗布した。現像液の温度は 23℃である。現像液を塗布してから 15 秒後に、剥離シートの元巻きローラを動かして、ロール状剥離シートを圧着ローラで感光面に密着させ、感光層を剥離した。剥離シートを適用する前にスキージーローラで過剰の現像液を除去した。剥離シートは、以下の種類の材料を用いた。

#### 【0046】

剥離シート A：平均粒径 7 nm の乾式法シリカ 100 重量部とポリビニルアルコール 40 重量部の割合で分散した水溶液を、ポリビニルアルコール 6 g/m<sup>2</sup> の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した空隙層を有する材料。

剥離シート B：ゼラチンとポリビニルピロリドン重量比 1：1 の水溶液を、ポリマー固形分 6 g/m<sup>2</sup> の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した材料。

剥離シート C：平均粒径 5 μm のシリカ粒子をゼラチンに対して 5 重量%含有する硬化したゼラチン層をゼラチン 3 g/m<sup>2</sup> の量になるようにポリエチレン樹脂被覆紙に塗布した材料。

#### 【0047】

動的走査吸液計を用いた測定において、剥離シート A は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 34 ml/m<sup>2</sup>、同じく 0.2 秒後の吸液量が 41 ml/m<sup>2</sup> の吸液特性を有しており、剥離シート B は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 5 ml/m<sup>2</sup>、同じく 0.2 秒後の吸液量が 12 ml/m<sup>2</sup> の吸液特性を有しており、剥離シート C は、上記現像液を接触させてから 0.1 秒後の吸液量が 4 ml/m<sup>2</sup>、同じく 0.2 秒後の吸液量が 8 ml/m<sup>2</sup> の吸液特性を有している。

#### 【0048】

剥離シート A は、瞬間的な密着時間（版の搬送速度により異なるが、約 0.1 ～ 約 0.3 秒程度）であるにもかかわらず、感光膜はロール状剥離紙の塗布層にすべて転写し、現像液の廃液は生じなかった。一方、剥離シート B 及び C は、全

く感光膜の剥離はできなかった。

【 0 0 4 9 】

この製版された平版印刷版について、印刷機ハイデルベルグT O K (Heidelberg社製オフセット印刷機の商標)、インキ(大日本インキ(株)社製のニューチャンピオン墨H)及び市販のP S版用給湿液を用いて印刷を行った。インキ受理性に優れ、10万枚以上の高耐刷力を有する平版印刷版であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 2

市販のP S版を露光後、実施例1の装置で同様に製版したところ、実施例1と同様な結果が得られた。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

本発明に従えば、現像液の廃液量を大幅に減少することができ、簡便な処理で感光材料の非画像部を除去することができ、その廃棄も簡便な現像処理方法が提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像液の廃液量を大幅に減少することができ、簡便な処理で感光材料を現像処理することができる処理方法を提供することである。

【解決手段】 感光材料を剥離手段で密着して剥離する工程に用いられる当該剥離手段として、短時間での速い吸液速度の材料、また短時間での高い吸液容量の材料を用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005980]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号  
氏 名 三菱製紙株式会社